

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1985-112790 [19] WPIX
 DNC C1985-048682
 TI Aromatic polyester preparation - by interfacial polycondensation of isophthalic acid di halide, bisphenol derivative and sulphone derivative.
 DC A23
 PA (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD
 CYC 1
 PI JP 60053532 A 19850327 (198519)* 7 <--
 JP 05008214 B 19930201 (199308) 10 C08G063-688
 ADT JP 60053532 A JP 1983-161089 19830901; JP 05008214 B JP 1983-161089 19830901
 FDT JP 05008214 B Based on JP 60053532
 PRAI JP 1983-161089 19830901
 IC ICM C08G063-688
 ICS C08G063-18; C08G063-68; C08G063-82
 AB JP 60053532 A UPAB: 19930925
 Aromatic polyesters having reduced viscosity determined at 30 deg. C in phenol-tetrachloroethane (weight ratio 1:1) mixture at concentration of 1.0 g/dl) of
 above 0.4 dl/g and comprising (A) structural unit of formula I and (B) structural unit of formula II in a molar ratio of (A)/(B) of 95:5-5:95. (where A is an alkylene, alkylidene, oxygen atom, sulphur atom, carbonyl gp.; R1-R16: H, alkoxy or hydrocarbon gps.).
 These polyesters are produced pref. from organic solvent solution of isophthalic acid dihalide and alkali aqueous solution comprising bisphenols of formula III and pcds. of formula IV, by interfacial polycondensation, (where Y is A of formula I; R17-R32:R1-R16 are as for formulae I and II). A pref. bisphenol of formula III is 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane. A pref. cpd. of formula IV is bis (4-hydroxyphenyl) sulphone.
 USE/ADVANTAGE - These polyesters have excellent mechanical properties e.g. tensile strength, bending strength, tensile elasticity, heat resistance, thermal decomposition initiation temperature, electric properties, dimensional stability, low hygroscopic rate and water absorption rate and are transparent. They are used as moulding materials.
 0/1
 FS CPI
 FA AB
 MC CPI: A05-E03

=>

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-53532

⑬ Int.Cl.⁴ C 08 G 63/68 63/18
// C 08 G 63/38
識別記号 105
庁内整理番号 6537-4J
6537-4J
6537-4J
⑭ 公開 昭和60年(1985)3月27日
審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリエステル

⑯ 特 願 昭58-161089

⑰ 出 願 昭58(1983)9月1日

⑱ 発 明 者 野 沢 清 一 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 笠 井 厚 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

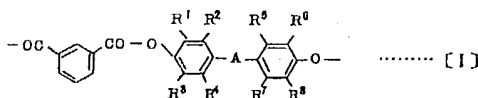
明 細 書

1 発明の名称

芳香族ポリエステル

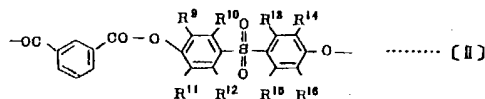
2 特許請求の範囲

(1) 一般式〔I〕で表わされる構造単位



(式中; Aはアルキレン基、アルキリデン基、
酸素原子、硫黄原子、カルボニル基を示し、
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、およびR⁷は水
素原子、アルコキシ基または炭化水素基を示
す。)

および一般式〔II〕で表わされる構造単位



(式中、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴ およ
びR¹⁵は水素原子、アルコキシ基または炭化水

素基を示す。)

からなり構造単位〔I〕：構造単位〔II〕はモル
比で75：5ないし5：75の割合であり、
フェノール：テトラクロロールエタン^{dl}=1：1
(重量比)の混合液中1.0g/dlで30℃で
測定した還元粘度 η_{sp}/c が0.4 dl/g 以上で
ある芳香族ポリエステル

(2) 一般式〔I〕においてAがアルキレンまたは
アルキリデンである特許請求の範囲第1項記
載の芳香族ポリエステル

(3) 一般式〔I〕においてR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、
R⁶、R⁷、およびR⁸が水素原子である特許請求
の範囲第1項記載の芳香族ポリエステル

(4) 一般式〔II〕においてR⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、
R¹⁴、R¹⁵ およびR¹⁶ が水素原子である特許請
求の範囲第1項記載の芳香族ポリエステル

3 発明の詳細な説明

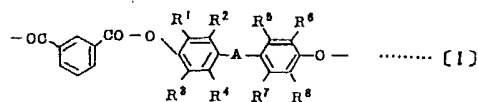
本発明は、芳香族ポリエステルに關する。

テレフタル酸ジクロリドとイソフタル酸ジク
ロリドの混合物の有機溶剤溶液とビスフェノー

ルAのアルカリ水溶液を混合して界面重合法により芳香族ポリエステルを製造する方法は古くから周知であるが耐熱性という点から必ずしも好ましくはない。

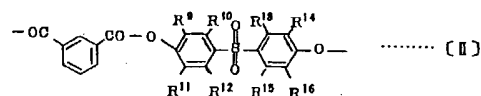
一方ビスフェノール8(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)のアルカリ金属塩と4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとを反応させて製造されるポリエーテルスルホンは耐熱性がすぐれているがコストが高い。

本発明者等はそのような点を鑑み、鋭意検討を行なつた結果、耐熱性の高い芳香族ポリエステルを工業的に製造する方法を見出した。すなわち本発明の要旨は下記の式[1]および[2]で示される二種の構造単位、



(式中、Aはアルキレン基、アルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は水素原子、

アルコキシ基または炭化水素基を示す。) および



(式中、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は水素原子、アルコキシ基または炭化水素基を示す。)

からなり構造単位[1]:構造単位[2]はモル比で95:5ないし、5:95の割合であり、フェノール:テトラクロルエタン=1:1(重量比)の混合液中1.0g/dlで30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c が0.4dl/g以上である芳香族ポリエステルに存する。このように酸成分としてイソフタル酸単位のみからなるポリエステルは一般に重合度を高めることは難かしいとされているが我々は界面重合において後記のような触媒を用いることにより目標とする重合度のポリマーを得ることが可能になつた。

本発明をさらに詳細に説明するに本発明の芳

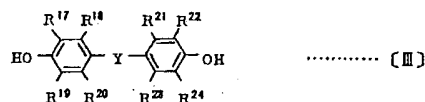
香族ポリエステルは前示の式[1]および[2]においてAとしてはアルキレン基、アルキリデン基が好ましく、R¹~R⁶およびR⁹~R¹⁴が水素原子である場合が好ましくAとしてはイソプロピリデン基が特に好ましい。他の例としては式[1]および[2]の構造単位が後記のビスフェノール類から誘導されるものが挙げられる。

このような芳香族ポリエステルの製造法としては一般に界面重合法、溶液重合法、熔融重合法いずれも可能であるが、界面重合および溶液重合では容易に高重合度のポリマーが得られるが、熔融重合では反応温度を300℃以上にしないと反応途中で固化してしまい、高重合度のポリマーを得るためには300℃以上にするか、続いて固相重合をする必要がある。また溶液重合の場合、ビスフェノール類とアミンとの混合物とイソフタル酸ハライドおよび生成したポリマーを溶解する溶媒を用いる必要があるが界面重合の場合にはイソフタル酸ハライドとポリマーを溶解する溶媒はいずれも使用

出来るので界面重合を用いるのが得策である。

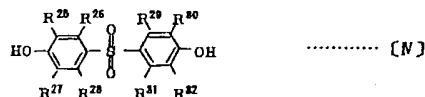
しかして、本発明の芳香族ポリエステルはイソフタル酸ジハライドの有機溶剤溶液と

一般式[III]



(式中、Yはアルキレン基、アルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、またはカルボニル基を示し、R¹⁷~R²⁴は水素原子、アルコキシ基または炭化水素基を示す。)で表わされるビスフェノール類と

一般式[IV]



(式中、R²⁵~R³²は水素原子、アルコキシ基または炭化水素基を示す。)

とからなるアルカリ水溶液とより界面重合す

ることにより好適に製造される。

さらに詳しく説明するとイソフタル酸ジハライドの有機溶剤としては、水と相溶性のないものが使用され、具体的には塩化メチレン、二塩化エチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、トルエン、ベンゼンなどが使用出来るが、生成したポリエステルの溶媒であることが好ましく、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン等が用いられる。この溶液の酸クロリド濃度は反応条件、有機溶剤への溶解性などにより変化するが通常2~3の重量%が用いられる。また酸クロリドは水により加水分解を起すので有機溶剤中の水は少ないことが望まれる。

本発明方法において用いられるビスフェノール類は、前記一般式〔Ⅲ〕で表わされるものとしては、Yとしてアルキレン基またはアルキリデン基が好ましい。その具体例としては2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-

-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルビス(4-ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド等が挙げられ、これらは単独もしくは混合物として使用してもよいがコストの点から2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが最も好ましい。また、一般式〔Ⅳ〕で表わされるものの具体例としてはビス(4-ヒドロキ

シフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-エチル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシフェニル)スルホンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。またコストの点からビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンが最も好ましい。

これらの一般式〔Ⅲ〕および〔Ⅳ〕で表わされるビスフェノール類は混合して反応に供してもよいし、あるいは別々に反応に供してもよいが、アルカリ水溶液として反応に供せられる。また通常1~1.5重量%のアルカリ水溶液として用いられる。アルカリとしてはNaOH、KOH、LiOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等をビスフェノール類の2倍モル以上混合すればよい。一般式〔Ⅲ〕および〔Ⅳ〕で表わされるビスフェノールのモル比は特に制限はないが〔Ⅲ〕：〔Ⅳ〕=9:1ないし1:9で実施される。

で実施される。

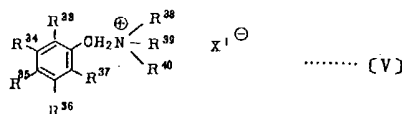
界面重合は上述した様にイソフタル酸ジハライドの有機溶剤溶液と一般式〔Ⅲ〕および〔Ⅳ〕で表わされるビスフェノール類のアルカリ水溶液との接触により生起するが、これらの接触は酸クロリド溶液にビスフェノール類のアルカリ水溶液を添加してもよく、その逆でも、更には両者の同時供給でもよく、又は反応形式は回分式でもよく、連続式でもよいが、両相は相互に相溶性がないため、極力均一に分散することが必要で、回分式の場合はホモミキサーを使用するかフアウ^ウドラー型、タービン型、平板型、スクリー型羽^根板を有する攪拌槽を用いて行なわれるがフアウドラー型、およびタービン型が特に好ましい。また必要に応じ、ジャマ板をもうけることにより、攪拌を強化することが好ましいことはいうまでもない。

連続式の場合にはパイプラインミキサーを使用することが好ましい。反応温度は50℃以下好ましくは5~40℃で5分~8時間の範囲で

行なわれる。

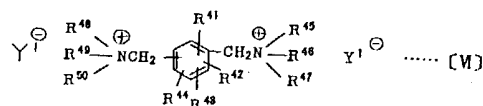
また重合反応に際して触媒として第三級アミン、第4級アンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩等の界面重合の触媒として用いられるものはいずれも使用可能であるが目標とする重合体のポリマーを得るためには、触媒として下記一般式〔V〕～〔XIV〕から選ばれた少なくとも一種の化合物を用いることが好ましい。

一般式〔V〕



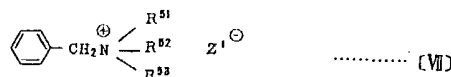
(式中、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} は水素原子またはアルキル基であり、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、および R^{37} のうち少なくとも1つはアルキル基であり、 R^{38} 、 R^{39} および R^{40} は炭素数12以下のアルキル基であり、 X^1 は水酸基またはハロゲン原子である)で表わされる化合物

一般式〔VI〕



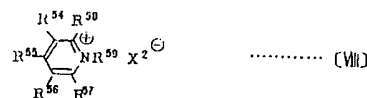
(式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} および R^{44} は水素原子またはアルキル基であり、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} および R^{50} はアルキル基であり Y^1 は水酸基またはハロゲン原子である)で表わされる化合物

一般式〔VII〕



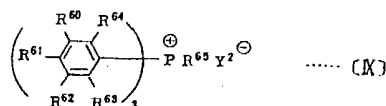
(式中、 R^{51} は炭素数3～12のアルキル基であり、 R^{52} および R^{53} は炭素数1～12のアルキル基であり、但し、 R^{51} 、 R^{52} および R^{53} の炭素数の和は7～36であり、 Z^1 は水酸基またはハロゲン原子である)で表わされる化合物

一般式〔VIII〕



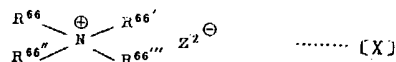
(式中、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} および R^{58} は水素原子またはアルキル基であり、 R^{59} はアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、 X^2 はハロゲン原子または水酸基である)で表わされる化合物

一般式〔IX〕



(式中、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} および R^{64} は水素原子またはアルキル基であり、 R^{65} はアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、 Y^2 はハロゲン原子または水酸基である)で表わされる化合物

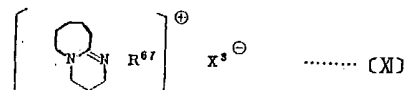
一般式〔X〕



(式中、 R^{66} 、 $\text{R}^{66'}$ 、 $\text{R}^{66''}$ 、 $\text{R}^{66'''}$ は炭素数3～30の

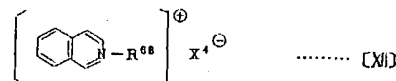
アルキル基であり、 R^{66} 、 $\text{R}^{66'}$ 、 $\text{R}^{66''}$ 、 $\text{R}^{66'''}$ の炭素数の和は12～70であり Z^2 は水酸基またはハロゲン原子である。)で表わされる化合物

一般式〔XI〕



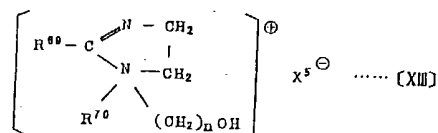
(式中、 R^{67} はアルキル基、ベンジル基またはフェニル基であり、 X^3 は水酸基またはハロゲン原子である。)で表わされる化合物

一般式〔XII〕



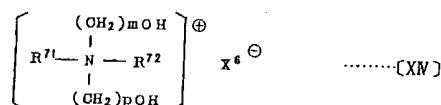
(式中、 R^{68} はアルキル基、ベンジル基またはフェニル基であり、 X^4 は水酸基またはハロゲン原子である。)で表わされる化合物

一般式〔XIII〕



(式中、 R^{69} および R^{70} はアルキル基、 n は1～5の数、 X^5 は水酸基またはハロゲン原子である)で表わされる化合物

一般式 [XIV]



(式中、 R^{71} および R^{72} はアルキル基、ベンジル基、 m および p は1～5の数、 X^6 は水酸基またはハロゲン原子である。)で表わされる化合物

重合の際使用する触媒の量は生成ポリマー(100%反応するとして)100重量部に対して0.001～20重量部であり、好ましくは0.005～5重量部である。

また重合は撹拌槽中、加圧で行なつてもよい。

通常-5℃～50℃の温度範囲から選ばれる。

重合反応に続いて塩化アルカリ塩を含んだ水相と芳香族ポリエステルが溶けている有機溶媒相との分離を行なう。この分離は、静置分液あるいは遠心分離機などによる機械的分離などによつて行なう。必要に応じて、アルカリ水、酸性水、水などにより引き続き、ポリマー層の洗浄も可能である。ポリマーを有機溶媒溶液から単離するにあつて、その単離方法としては公知のいずれの方法もとられる。必要ならばポリマーを更にメタノール、エタノール、アセトン、ヘキサン、キシレンなどの有機溶媒で洗浄する。

本発明で得た芳香族ポリエステルは多くの利点を有している。すなわち引張り強度、曲げ強度、引張り弾性率、曲げ弾性率などの機械的性質、耐熱性、熱分解開始温度、電気的性質、寸法安定性に優れ、吸湿・吸水率が低く、透明であり、成形材料およびフィルムとして有用である。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説

明する。

実施例1

装置 長
フアウドラ型撹拌翼、じやま板を装備した反応槽に水300mlを入れ、ハイドロサルファイトナトリウム0.026g、水酸化ナトリウム1.008gを溶解させる。このアルカリ水溶液にビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン3.00g(0.012モル)を加え溶解させる。別に水100mlにハイドロサルファイトナトリウム0.040g、水酸化ナトリウム1.512g、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン4.11g(0.018モル)を溶解させた溶液と、塩化メチレン200mlにイソフタル酸クロリド5.97gを溶解させた溶液を調製する。上記ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンアルカリ水溶液にベンジルトリタージュリブチルアンモニウムクロリド0.03gを加え、800rpmにて撹拌下にイソフタル酸クロリド溶液を一度に加え、次いで2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンアルカリ水溶液を加え20℃に

て30分間撹拌を続ける。その後水相と有機相を静置分離し、有機相を大量のエタノール中にあけポリマーを析出させる。得られたポリマーは引き続き沸騰水で2回、熱エタノールで1回洗浄し120℃で乾燥する。

このポリマーのフェノール：テトラクロルエタン(1:1)混合液中1.0g/dlで30℃で測定した η_{sp}/c は0.69dl/gであつた。

このポリマーを280℃でプレスすると透明で強靱なプレス片が得られた。また東洋精機製平行板プラストメーターを用い、テストピースに20kgの荷重をかけ、2.5℃/minで昇温し、急激に変形を始める温度(HDT※)を測定したところ201℃であつた。

そのIRスペクトルは3060, 3015, 1600, 1590, 1500 cm^{-1} にベンゼン核の吸収、1735 cm^{-1} にイソフタル酸エステルのカルボニルの吸収、2950, 1455, 1380, 1160 cm^{-1} にビスフェノールAのメチル基の吸収があつた。また1320, 1160, 1150 cm^{-1} にスルホン基の吸収

があつた(図-1)

また得られたポリマーの元素分析値は下記の通りで、このモル比での計算値と一致している。

	C	H
計算値(%)	71.31	4.28
実測値(%)	71.11	4.15

実施例2

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンとの合計量を0.03 moleとしその使用量のモル比を変化させた以外実施例1と同様の方法で行なつた。その結果を以下に示す。

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン/ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン = 0.012/0.018

$$\eta_{sp}/C(\text{重合体})(dl/g) = 0.72$$

$$HDT^{\circ} = 218.5^{\circ}C$$

実施例3~11

ベンジルトリブチルアンモニウムクロリドの代りに下記の触媒を使用した以外は、実施例1

と同様の方法で行なつた。その結果を表-1に示す。

表-1

	触 媒	$\eta_{sp}/C(d/g)$
実施例3	2-メチル5-ラウリルベンジルアンモニウムクロリド	0.80
"4	トリフェニルメチルフォスホニウムイオダイド	0.79
"5	テトラブチルアンモニウムブロミド	0.71
"6	2-メチル5-ラウリル1,3-キシリレンビストリメチルアンモニウムクロリド	0.82
"7	N-8-ベンジル-1,8ジアザビシクロ[5,4,0]ウデセン-11イウムクロリド	1.15
"8	ステアリルイソキリウムクロリド	0.85
"9	1-ヒドロキシエチル-1メチル2-ステアリルイミダゾニウムクロリド	0.75
"10	ジヒドロキシエチルラウリルベンジルアンモニウムハイドロオキシド	0.78
"11	N-ラウリルピリジニウムクロリド	0.81

比較例1および2

ベンジルトリブチルアンモニウムクロリドの代りに下記の触媒を使用して実施例1と同様の方法で行なつた。その結果を表-2に示す。

表-2

	触 媒	$\eta_{sp}/C(d/g)$
比較例1	ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド	0.25
"2	テトラエチルアンモニウムクロリド	0.23

実施例12、13

触媒として2-メチル5-ラウリルベンジルアンモニウムクロリド0.03gを用い、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(Bis A)と、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンとの合計量を0.030 moleとしその使用量のモル比を変化させた以外実施例1と同様の方法で行なつた。その結果を表-3に示す。

表-3

	Bis A/ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(モル比)	$\eta_{sp}/C(d/g)$
実施例12	0.009/0.021	0.73
"13	0.024/0.006	0.92

4 図面の簡単な説明

図-1は実施例1で得られたポリマーの赤外線吸収スペクトルを示す。

特許出願人 三菱化成工業株式会社
代理人 弁理士 長谷川 一
ほか1名

図-1

